

УДК 541.64:542.954:546.34

**ПОЛИКОНДЕНСАЦИЯ МОНОМЕРОВ ТИПА  
 $4-(\text{CIC}_6\text{H}_4)_2\text{X}$  ( $\text{X}=\text{S}, \text{SO}_2, \text{CO}$ ) И  $(\text{CIC}_6\text{H}_4)_2$   
ПРИ ДЕЙСТВИИ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО ЛИТИЯ**

*Воронков М. Г., Анненкова В. З., Халиуллин А. К.,  
Камкина М. Л.*

Изучена реакция поликонденсации *бис*-(4-хлорфенил)сульфида, *бис*-(4-хлорфенил)сульфона и *бис*-(4-хлорфенил)кетона, а также *бис*-(4-хлорфенила) при действии металлического лития. Экспериментально установлено одновременное присутствие в реакционной смеси как металлоорганических соединений, так и частиц радикального характера. Предложена схема поликонденсации *бис*-(4-хлорфенил)сульфида при действии металлического лития, включающая стадию одноэлектронного переноса. Показано, что реакционная способность исследуемых мономеров определяется электронодонорной способностью межъядерного мостика.

Полиариленсульфиды являются новым классом теплостойких термопластов, обладающих комплексом ценных технических свойств [1]. Их термическая устойчивость и способность к переработке существенно улучшаются, если в макромолекулах мостиковые атомы серы чередуются не с фениленовыми кольцами, а с дифениленовыми группировками [2–5].

Нами исследован процесс поликонденсации *бис*-(4-хлорфенил)сульфида (I) при действии металлического лития в среде ТГФ. Аналогичная реакция проведена с модельным соединением *бис*-(4-хлорфенилом) (II), не содержащим мостикового атома между ароматическими ядрами. Так же осуществлена попытка провести поликонденсацию под влиянием лития *бис*-(4-хлорфенил)сульфона (III) и *бис*-(4-хлорфенил)кетона (IV), содержащих мостиковые группы  $-\text{SO}_2-$  и  $-\text{CO}-$ .

При интерпретации механизма поликонденсации галогенорганических соединений с использованием реакции Вюрца – Фиттига, допускали возможность промежуточного образования как металлоорганических соединений [6], так и свободных радикалов [7]. Однако в обоих случаях возможные промежуточные соединения не были идентифицированы.

Для изучения механизма поликонденсации вышеуказанных ароматических дихлорпроизводных под влиянием металлического лития нами исследованы образующиеся промежуточные продукты. При действии металлического лития на мономеры I и II образуются литийароматические соединения, идентифицированные фотоколориметрически с помощью пробы Гильмана [8]. Их концентрация в реакционной смеси достигает максимального значения через 1,5 ч после начала реакции (рис. 1, a).

Ингибиторы свободнорадикальных процессов ( $10^{-4}$ – $5 \cdot 10^{-4}$  мол. % гидрохинона или  $3 \cdot 10^{-5}$ – $6 \cdot 10^{-5}$  мол. % 2,2,6,6-тетраметилпиридилоксила) резко понижают выход и ММ образующегося полимера (таблица). Это свидетельствует о том, что в процессе роста макромолекул участвуют интермедиаты радикального характера.

Полученные данные позволяют описать процесс поликонденсации I при действии металлического лития схемой, включающей стадию перено-

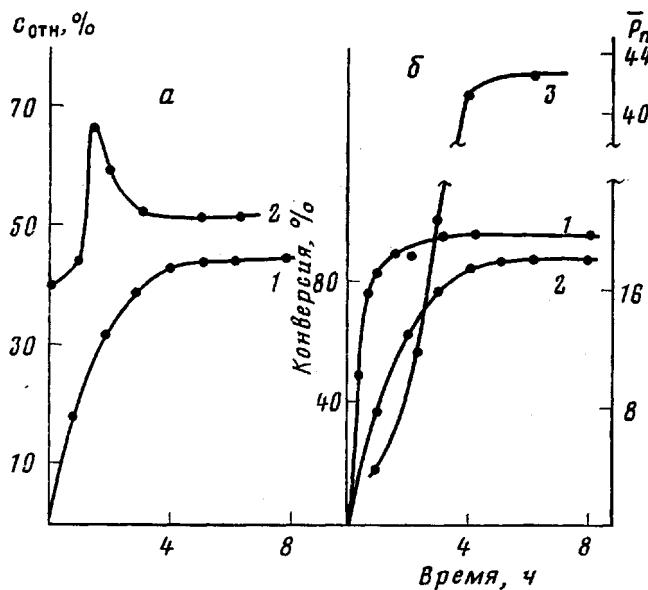
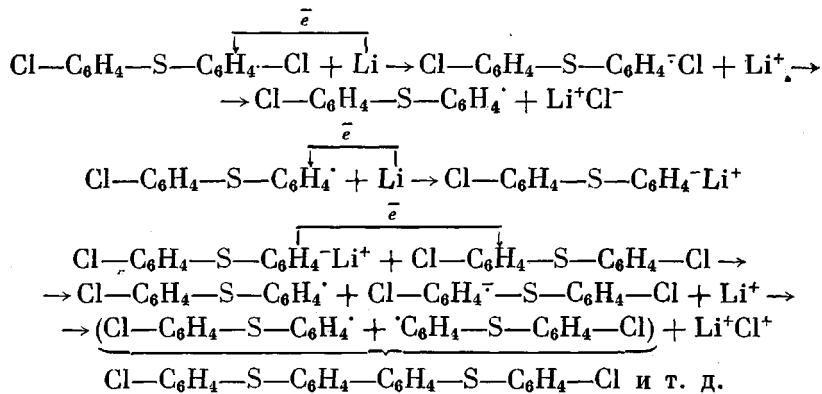


Рис. 1. Изменение относительной концентрации литийароматических соединений (2) и выхода полимера (1) (а) и конверсии мономера (1), выхода полимера (2) и степени поликонденсации (3) (б) в процессе поликонденсации бис-(4-хлорфенил)сульфида (I) ( $\text{Li} : \text{I} = 2,5$  (мол. %);  $[\text{I}] = 0,8$  моль/л,  $20^\circ\text{C}$ , ТГФ)

са электрона от лития и образующегося литийорганического соединения к ароматическому галогениду и ароматическому радикалу [9, 10]



Изменение концентрации образующегося в ходе поликонденсации I хлористого лития (рис. 1, б) свидетельствует о быстром исчерпании мономера в реакционной системе, так как период его полупревращения составляет всего 15 мин; поэтому рост макромолекулы полимера в дальнейшем представляется совокупностью последовательных актов взаимодействия олигомеров с литийароматическим соединением.

Сопоставление относительной реакционной способности сульфида I и мономеров II–IV определялось изменением во времени выхода и средней степени полимеризации образующихся полимеров. Полученные кинетические кривые (рис. 2) свидетельствуют о том, что строение указанных мономеров, т. е. природа межъядерного мостика, существенно влияет на их реакционную способность. Наиболее реакционноспособным в процессе поликонденсации оказывается мономер I, в котором хлорфенильные группы разделены сульфидным атомом серы, обладающим по отношению к ним

электронодонорным эффектом. Удаление такого межъядерного мостика (мономера II) понижает как степень поликонденсации, так и выход полимера. Мономеры, содержащие в качестве межъядерного мостика сильные электроноакцепторные группы  $-SO_2-$  и  $-CO-$ , в реакцию поликонденсации при действии металлического лития в изученных условиях не вступают.

Таким образом, электронный эффект межъядерного мостика существенно влияет на реакционноспособность связей C—Cl, а также вызывает стабилизацию или дестабилизацию промежуточных продуктов поликонденсации, которыми являются карбанионы и свободные радикалы, снижая или усиливая их активность в указанных выше элементарных актах.

**Поликонденсация в присутствии радикальных ингибиторов  
(4 ч, 20°, Li : I = 2,5 мол.%, ТГФ, [I] = 0,8 моль/л)**

Ингибитор	Ингибитор		Элементный состав полимера, %		$\overline{P}_n$	Выход, %
	% от веса мономера	моль/л	S	Cl		
Нет	—	—	17,4	0,8	48,0	87
$C_6H_4(OH)_2$	0,5	0,009	17,3	6,0	6,0	70
$C_6H_4(OH)_2$	1,0	0,018	16,7	8,8	4,0	62
$C_6H_4(OH)_2$	2,0	0,036	15,8	9,3	4,0	38
$C_6H_4(OH)_2$	3,0	0,054	15,4	15,7	2,0	64
$C_9H_{18}NO^{\bullet}$	0,3	0,003	15,1	10,2	3,0	38
$C_9H_{18}NO^{\bullet}$	0,5	0,006	13,7	12,9	3,0	34

Следует отметить, что перенос электрона от атома лития к молекуле мономера должен облегчаться с увеличением электроноакцепторных свойств межъядерного мостика (антибатно реакционноспособности мономера в поликонденсации) [9]. Однако введение электроноакцептора в молекулу мономера наряду с повышением способности его к одноэлектронному восстановлению резко ограничивает электронодонорную способность карбаниона литийароматического соединения, образующегося из этого мономера, что обуславливает снижение скорости переноса электрона от карбаниона к мономеру (олигомеру).

По-видимому, можно сделать заключение, что стадией, определяющей скорость изучаемой нами поликонденсации, является не перенос электрона от лития к молекуле мономера, а перенос электрона от карбаниона литийароматического соединения к мономеру (олигомеру).

Наличие в мономере III электроноакцепторного мостичного фрагмента  $-SO_2-$  обусловливает его низкую активность в процессе поликонденсации при действии лития вследствие пониженной подвижности атомов хлора и стабилизации промежуточных продуктов. Полимеры с выходом до 50% образуются из III лишь при 86° в среде гексаметапола. При этом содержание в них серы (5–11%) оказывается ниже, чем в исходном мономере (11,2%). Это свидетельствует о том, что поликонденсация мономера III сопровождается деструктивными процессами с вырыванием групп  $-SO_2-$ . В соответствии с этим полидифениленсульфон обладает меньшей термоокислительной устойчивостью чем полидифениленсульфид (температура начального разложения, по данным дериватографии, составляет 250 и 350° соответственно).

Побочные деструктивные процессы наблюдали также и при поликонденсации мономера I при 50–70° или при увеличении мольного соотношения литий : I до 5–10. В этих случаях содержание серы в полимерах (6–11 вес.%) также ниже, чем в исходном мономере (12,6 вес.%). В ИК-спектрах полидифениленсульфидов (рис. 3), полученных в указанных услови-

ях, наряду с полосой поглощения в области  $820 \text{ см}^{-1}$ , отвечающей неплоским деформационным колебаниям двух смежных атомов водорода бензольного кольца, наблюдали интенсивную полосу поглощения в области  $870 \text{ см}^{-1}$ , отвечающую аналогичным колебаниям изолированного атома водорода. Это свидетельствует о 1,2,4-замещении бензольного кольца. Дополнительное замещение, по-видимому, возникает в результате металлизации ароматического ядра, что приводит к образованию разветвленного полимера и даже к появлению в полимере гель-фракции.

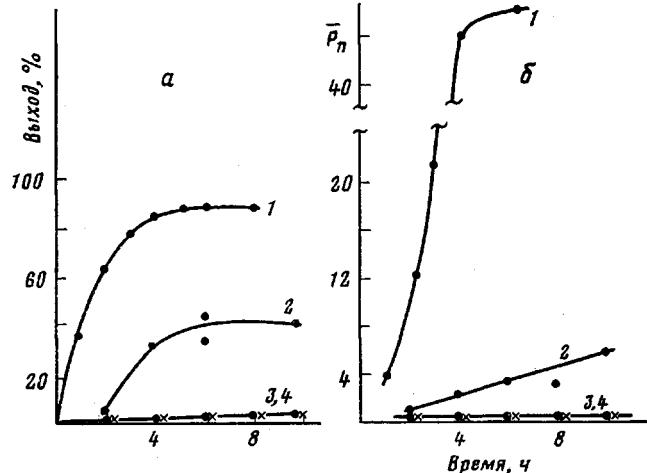


Рис. 2

Рис. 2. Изменение выхода (а) и степени поликонденсации (б) в процессе поликонденсации мономеров I (1), II (2), III (3) и IV (4)

Рис. 3. ИК-спектры полидифениленсульфида, полученного в течение 1 (3) и 4 ч (1, 2, 4) при температуре 20 (1, 3, 4) и 50° (2); Li : I = 2,5 (1, 2); 5,0 (3) и 10 мол. % (4); содержание серы: 1 – 17,2; 2 – 8,4; 3 – 11,2; 4 – 5,7 вес. %

Таким образом, повышение температуры поликонденсации или введение в реакцию большого избытка лития способствует развитию побочных процессов, приводящих к разрыву связи C–S и образованию новых связей C–C.

Поликонденсацию хроматографически чистых мономеров проводили в среде абсолютного ТГФ в атмосфере очищенного сухого азота. Образующиеся полимеры осаждали из реакционной смеси водным метанолом (1:1), слабо подкисленным соляной кислотой, промывали дистиллированной водой до удаления хлорид-иона, затем метанолом и сушили в вакууме до постоянного веса.

Присутствие в реакционной смеси литийарomaticических соединений определяли качественной реакцией с кетоном Михлера (проба Гильмана А1) [8]. Концентрацию литийарomaticических соединений определяли при помощи фотоэлектрического колориметра – нефелометра ФЭК-56 по величине оптической плотности. Конверсию мономера характеризовали количеством выделившегося хлористого лития, определявшегося по Фольгарду [11]. Достоверность метода установлена путем титрования смеси полимер – ТГФ, содержащей заданное количество хлористого лития. Инфракрасные спектры получены на спектрометре UR-20 (таблетки с безводным KBr).

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Coethals E. I. Sulfur-containing polymers.— In: Topics in Sulfur Chemistry. G. T. Verlag, Stuttgart, 1977, v. 3, p. 16.
2. Коршак В. В., Козырева Н. М. Успехи синтетической химии высокомолекулярных соединений.— Успехи химии, 1979, т. 158, вып. 1, с. 20.

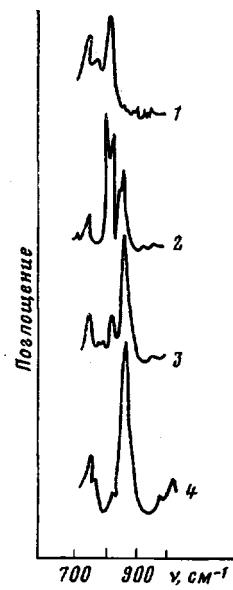


Рис. 3

3. Воронков М. Г., Халиуллин А. К., Анненкова В. З., Антоник Л. М., Камкина М. Л., Дерягина Э. Н., Вакульская Т. И. Полифенилен-, полидифенилен-, политиенилен- и полидитиениленсульфиды.— Докл. АН СССР, 1976, т. 228, № 6, с. 1341.
4. Vogel H. A. Polyarylsulfones, Synthesis and Properties.— J. Polymer Sci. A-1, 1970, v. 8, p. 2035.
5. Пат. 1365486 (Англия). Ароматические полисульфоны / Тэйлор Я. Ч.— Опубл. в Термост. пласт., ВИНТИ, 1975, № 30, с. 2.
6. Braun D., Platzeck U. Poly-(1,4-phenylen-1,1-diphenyläthylen) durch Wurtz-Synthese.— Makromolek. Chem., 1973, B. 164, S. 55.
7. Берлин А. А., Гейдерих М. А., Давыдов Б. Э., Каргин В. А., Карпачева Г. П., Кренцель Б. А., Хугорева Г. В. Химия полисопряженных систем. М.: Химия, 1972, с. 86.
8. Талалаева Т. В., Кочешков К. А. Методы элементоорганической химии. Литий, натрий, калий, рубидий, цезий. М.: Наука, 1971, т. 1, с. 547.
9. Билевич К. А., Охлобыстин О. Ю. Перенос электрона как элементарный акт органических реакций.— Успехи химии, 1968, т. 37, вып. 12, с. 2162.
10. Касухин Л. Ф., Грагеров И. П. Влияние растворителя на механизм реакции Вюрпа и Фиттига.— Ж. органич. хим., 1971, т. 7, вып. 10, с. 2009.
11. Крешков А. П. Основы аналитической химии. М.: Химия, 1965, т. II, с. 248.

Иркутский институт органической  
химии СО АН СССР

Поступила в редакцию  
15.VII.1980

**POLYCONDENSATION OF  $4-(ClC_6H_4)_2X$  ( $X=S, SO_2, CO$ )  
AND  $(ClC_6H_4)_2$  MONOMERS UNDER THE ACTION  
OF METALLIC LITHIUM**

*Voronkov M. G., Annenkova V. Z., Khaliullin A. K.,  
Kamkina M. L.*

**S u m m a r y**

The reaction of polycondensation of *bis*-(4-chlorophenyl)sulfide, *bis*-(4-chlorophenyl)sulfone and *bis*-(4-chlorophenyl)ketone as well as of *bis*-(4-chlorophenyl) under the action of metallic lithium has been studied. The simultaneous presence of organometallic compounds and radical particles in reaction mixture was experimentally found. The scheme of polycondensation of *bis*-(4-chlorophenyl)sulfide under the action of metallic lithium including the stages of one-electron transfer is proposed. The dependence of the reactivity of studied monomers on electrono-donor capacity of inter-ring bridge is shown.